

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 692 248

(21) N° d'enregistrement national :

92 07247

(51) Int Cl<sup>3</sup> : C 03 C 3/09, 4/20, C 03 B 37/02

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 16.06.92.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : VETROTEX FRANCE Société  
Anonyme — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 17.12.93 Bulletin 93/50.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(72) Inventeur(s) : Malgrange Denis et Caurant Daniel.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Breton Jean-Claude.

(54) Fibres de verre résistant au milieu acide.

(57) La présente invention concerne des fibres de verre  
continues dont la composition comprend les constituants  
suivants, dans les limites définies ci-après exprimées en  
pourcentages pondéraux:

SiO <sub>2</sub>	56 à 60	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 à 12,9	%
CaO + MgO	22 à 25	%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 à 6	%
Na <sub>2</sub> O	0 à 2	%
K <sub>2</sub> O	0 à 1	%
TiO <sub>2</sub>	0 à 3	%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 à 1	%
F <sub>2</sub>	0 à 1	%

la teneur en magnésie demeurant comprise entre 0 et 3 %, la somme des teneurs des oxydes alcalins demeurant égale ou inférieure à 2 %.

Ces fibres sont particulièrement appropriées pour fabriquer des composites verre-résine.

FR 2 692 248 - A1



5

**FIBRES DE VERRE RESISTANT AU MILIEU ACIDE**

10

15 La présente invention concerne des fibres de verre susceptibles d'être obtenues par le procédé qui consiste à étirer mécaniquement des filets de verre fondu qui s'écoulent d'une multiplicité d'orifices disposés à la base d'une filière généralement chauffée par effet Joule.

20 La présente invention vise plus précisément des fibres de verre dont la composition leur confère une grande résistance à l'attaque d'un milieu acide.

25 Les fibres de verre continues, souvent appelées fibres de renforcement, sont pour la grande majorité d'entre elles formées de verres qui dérivent de l'entectique à 1170°C du diagramme ternaire  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ . Les archétypes de ces verres sont ceux décrits et revendiqués par les brevets US-A-2 334 981 et US-A-2 571 074. Outre les trois oxydes précédents, ces verres contiennent de l'anhydride borique, éventuellement de la magnésie et du fluor. Ce type de verre, désigné sous le nom de verre E, contient une faible teneur en oxydes alcalins, généralement inférieure à 1 % en poids.

30 Depuis les deux brevets cités, les verres comprenant ces constituants ont fait l'objet de nombreuses modifications ayant pour but de réduire les émanations de produits susceptibles de polluer l'atmosphère, de réduire le coût de la composition en diminuant la teneur des constituants les plus onéreux tels que le bore ou le fluor, d'améliorer l'aptitude de ces verres au fibrage en diminuant leur

35

viscosité aux températures élevées ainsi que leur tendance à dévitrifier, d'améliorer telle ou telle propriété particulière. Plusieurs de ces buts peuvent être atteints simultanément.

5 Le brevet US-A-4 166 747 est une tentative parmi d'autres faite pour réduire le coût de la composition. Elle consiste à réduire de 22 à 28 % la teneur en  $B_2O_3$  par rapport à celle d'un verre E traditionnel. Cette diminution de  $B_2O_3$  est compensée par une augmentation du pourcentage  
10 des oxydes alcalino-terreux. Les verres obtenus présentent des propriétés physiques satisfaisantes (température de liquidus, point de ramollissement et résistance à la traction).

La demande de brevet français FR-A-2 650 268 décrit et  
15 revendique des compositions de verre destinées à la fabrication de fibres continues, qui présentent à la fois une diminution du coût de la composition et une amélioration substantielle de la résistance chimique desdites fibres à l'égard d'un milieu acide. La viscosité de ces verres aux  
20 températures élevées ainsi que leurs caractéristiques de dévitrification demeurent comparables à celle d'un verre E classique. Ces résultats sont atteints grâce à une série de légères modifications des proportions des constituants habituels des verres qualifiés "verre E".

25 Ainsi la teneur en  $SiO_2$  ne doit pas excéder 57 % en poids et celle de  $Al_2O_3$  ne doit pas être inférieure à 13 %. Le respect de ces conditions permet d'éviter une augmentation trop importante de la viscosité aux températures élevées et de l'aptitude à la dévitrification de ces verres.  
30 Pour les mêmes raisons, la teneur en  $B_2O_3$  doit être au moins égale à 5 %. La teneur en chaux ne doit pas dépasser 23 % ; au-delà, la dévitrification s'accroît et la résistance du verre aux agents chimiques s'affaiblit.

La présente invention a pour objet des fibres de verre  
35 dont la composition s'apparente à celle du verre E et dont le coût est inférieur au coût de ces dernières.

La présente invention a également pour objet des fibres de verre dont la composition présente une résistance à l'attaque d'un milieu acide très nettement supérieure à

celle présentée par des compositions de verre du même type.

Ces buts sont atteints grâce à des fibres de verre dont la composition comprend les constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondé-  
 5 raux :

SiO <sub>2</sub>	56 à 60	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 à 12,9	%
CaO + MgO	22 à 25	%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 à 6	%
10 Na <sub>2</sub> O	0 à 2	%
K <sub>2</sub> O	0 à 1	%
TiO <sub>2</sub>	0 à 3	%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 à 1	%
F <sub>2</sub>	0 à 1	%

15 la teneur en magnésie demeurant comprise entre 0 et 3 % et que la somme des teneurs des oxydes alcalins demeurant égale ou inférieure à 2 %.

La silice est l'un des oxydes qui forme le réseau des verres selon l'invention et joue un rôle essentiel pour leur  
 20 stabilité. Dans le contexte de l'invention lorsque le pourcentage de ce constituant est inférieur à 56 %, la résistance chimique du verre diminue notablement ; lorsque son pourcentage excède 60 %, la viscosité du verre devient excessive et le phénomène de dévitrification intervient à  
 25 des températures élevées.

L'alumine joue un rôle très important à l'égard de la résistance des verres selon l'invention. La diminution du pourcentage de cet oxyde par rapport aux verres connus permet d'augmenter la résistance des verres de l'invention à  
 30 l'attaque d'une solution d'acide sulfurique dans des proportions insoupçonnées.

Cette diminution du pourcentage de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contribue à l'amélioration de la résistance des verres de l'invention aux acides, notamment à l'acide sulfurique.

35 La diminution simultanée de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a également pour effet de réduire la quantité des matières premières vitrifiables onéreuses qui les apportent, telles que le kaolin, la colémanite ou l'acide borique.

D'après la présente invention les verres présentent à

la fois une bonne aptitude au fibrage (viscosité, dévitrification) et une excellente résistance aux acides lorsque  $\text{Al}_2\text{O}_3$  demeure compris entre 10 et 12,9 % et  $\text{B}_2\text{O}_3$  entre 2 et 6%.

5 Dans le cadre des limites définies pour les oxydes précédents, la chaux et éventuellement la magnésie permettent de régler la viscosité et de contrôler la dévitrification des verres selon l'invention. Une bonne aptitude au fibrage est obtenue en maintenant la somme des teneurs des  
10 oxydes alcalino-terreux entre 22 et 25 %. Au-dessous de 22 %, la viscosité des verres devient trop élevée ; au-dessus de 25 %, le phénomène de dévitrification s'accroît dans des proportions inacceptables.

15 Les compositions selon l'invention peuvent comprendre du fluor qui, en particulier, favorise la fusion du mélange vitrifiable.

20 Le meilleur compromis entre le coût de la composition, l'aptitude au fibrage des verres et les propriétés des fibres obtenues, est offert par des fibres dont la composition est définie par les limites ci-après, exprimées en pourcentages pondéraux :

	$\text{SiO}_2$	57 à 59 %
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	11 à 12,5 %
	$\text{CaO} + \text{MgO}$	23 à 24,5 %
25	$\text{B}_2\text{O}_3$	2 à 5 %
	$\text{Na}_2\text{O}$	0 à 2 %
	$\text{K}_2\text{O}$	0 à 1 %
	$\text{TiO}_2$	0 à 3 %
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0 à 1 %
30	$\text{F}_2$	0 à 1 %

Les compositions des fibres de verre selon l'invention peuvent également comprendre du titane dans des proportions relativement limitées afin d'éviter une trop forte coloration du verre.  $\text{TiO}_2$  est introduit de préférence en le  
35 substituant à une partie de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Cette substitution a pour effet de maintenir, voire même d'améliorer la résistance chimique du verre, grâce à la diminution de la teneur en  $\text{B}_2\text{O}_3$ , tout en restreignant les risques de dévitrification qui généralement se développent en pareil cas.

Parmi les compositions privilégiées des fibres selon l'invention, les teneurs de ces deux constituants associés sont comprises dans les limites suivantes :

	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 à 3,5 %
5	TiO <sub>2</sub>	1 à 2 %

Les oxydes alcalins, en particulier Na<sub>2</sub>O, peuvent être avantageusement introduits dans les compositions des fibres de verre selon l'invention. Ces oxydes permettent de limiter la dévitrification, en particulier dans le cas des verres  
10 contenant la plus forte proportion de SiO<sub>2</sub>. Na<sub>2</sub>O permet aussi de réduire légèrement la viscosité du verre. Dans ce contexte, la teneur en Na<sub>2</sub>O est avantageusement comprise entre 0,6 et 2 %.

Les avantages présentés par les fibres de verre selon  
15 l'invention seront mieux appréciées à travers les quelques exemples figurant dans le tableau en annexe.

Les exemples 1 à 8 illustrent les compositions selon l'invention ; les exemples 9 à 10 correspondent, le premier à une composition de verre E classique, le second à une  
20 composition de verre qui illustre la demande de brevet français FR-A-2 650 268.

La viscosité des verres et leur température de liquidus ont été mesurées selon les méthodes bien connues de l'homme de l'art. La résistance à l'attaque d'une solution acide a  
25 été mesurée dans les conditions suivantes : le verre est broyé puis tamisé de manière à sélectionner la fraction granulométrique des particules de verre comprise entre 315 et 500 µm. Les particules ainsi sélectionnées sont plongées dans une solution d'acide sulfurique à 10 % portée à 80°C,  
30 pendant 16 heures. A l'issue de ce test les particules restantes sont séchées et pesées. La résistance à l'attaque acide est appréciée en exprimant la perte de poids subie par l'échantillon en pourcentage du poids initial de l'échan-  
tillon.

35 Ce test est identique à celui qui a été utilisé pour mesurer la résistance des verres décrits dans la demande de brevet français FR-A-2 650 268. Le pourcentage exprimant la perte de poids de l'exemple 10 est donc directement comparable aux autres exemples.

Si l'exemple 10 montre que ce verre est environ quatre fois plus résistant que le verre E (exemple 9), les verres selon l'invention présentent, en moyenne, une résistance à l'attaque dix fois plus grande que celle de l'exemple 10, ou quarante fois plus élevée que celle du verre E traditionnel.

Les fibres de verre selon l'invention conviennent pour toutes les applications habituelles des fibres de verre E classique, tout particulièrement pour la fabrication de composites qui seront soumis à des milieux corrosifs. Il en est ainsi, notamment, pour les tuyaux formés par enroulement et destinés à la réalisation de canalisations qui véhiculent des effluents industriels.

**TABLEAU**

	Analyse	1	2	3	4	5
	SiO <sub>2</sub>	58,85	59,36	58,05	58,7	60
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,1	11,2	12,1	11,05	12
	CaO	23,3	22,1	22,95	21,8	22,85
	MgO	0,55	2,45	0,55	2,4	0,55
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,45	4,15	4,15	3,9	2,3
	Na <sub>2</sub> O	0,15	0,15	1,6	1,55	0,15
	TiO <sub>2</sub>	0,1	0,1	0,1	0,1	1,7
	K <sub>2</sub> O	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,16	0,17	0,16	0,18	0,17
	T(log η =2,5)	1336	1308	1299	1295	1332
	T(log η =3)	1248	1223	1213	1209	1248
	T(liquidus)	1190	1230	1190	1160	1190
	RH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (en					
	% en poids)	0,31	0,28	0,64	0,56	0,3

- 7 -  
**TABLEAU (suite)**

	Analyse	6	7	8	9	10	
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
5	: SiO <sub>2</sub>	: 60	: 58,1	: 59	: 54,8	: 55,3	:
	: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 11,3	: 12,2	: 11,2	: 14,2	: 14,0	:
	: CaO	: 21,7	: 23	: 21,6	: 23,1	: 21,9	:
	: MgO	: 2,4	: 0,55	: 2,3	: 0,55	: 1,3	:
	: B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 2,3	: 2,4	: 2,2	: 6,6	: 6,7	:
10	: Na <sub>2</sub> O	: 0,15	: 1,6	: 1,65	: 0,1	: 0,3	:
	: TiO <sub>2</sub>	: 1,7	: 1,7	: 1,65	: 0,1	: 0,2	:
	: K <sub>2</sub> O	: 0,25	: 0,25	: 0,2	: 0,25	: 0,1	:
	: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,17	: 0,16	: 0,17	: 0,2	: 0,2	:
	: T(log $\eta$ =2,5)	: 1323	: 1300	: 1277	: 1285	:	:
15	: T(log $\eta$ =3)	: 1240	: 1216	: 1197	: 1205	: 1214	:
	: T(liquidus)	: 1200	: 1195	: 1165	: 1100	: 1082	:
	: R <sub>H2</sub> SO <sub>4</sub> (en	:	:	:	:	:	:
	: % en poids)	: 0,25	: 0,38	: 0,38	: 19,5	: 5,1	:

20

25

30

35



REVENDICATIONS

1. Fibre de verre continue **caractérisée en ce que** sa composition comprend les constituants suivants, dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondé-

5 raux :

SiO <sub>2</sub>	56 à 60	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 à 12,9	%
CaO + MgO	22 à 25	%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 à 6	%
Na <sub>2</sub> O	0 à 2	%
K <sub>2</sub> O	0 à 1	%
TiO <sub>2</sub>	0 à 3	%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 à 1	%
F <sub>2</sub>	0 à 1	%

10

15 la teneur en magnésie demeurant comprise entre 0 et 3 %, la somme des teneurs des oxydes alcalins demeurant égale ou inférieure à 2 %.

2. Fibre de verre continue selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** sa composition comprend les constituants suivants, dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

20

SiO <sub>2</sub>	57 à 59	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11 à 12,5	%
CaO + MgO	23 à 24,5	%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 à 5	%
Na <sub>2</sub> O	0 à 2	%
K <sub>2</sub> O	0 à 1	%
TiO <sub>2</sub>	0 à 3	%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 à 1	%
F <sub>2</sub>	0 à 1	%

25

30

3. Fibre de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** les teneurs en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> sont comprises dans les limites suivantes :

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 à 3,5	%
TiO <sub>2</sub>	1 à 2	%

35

4. Fibre de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la teneur en Na<sub>2</sub>O est comprise entre 0,6 et 2 %.

2692248

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
**établi sur la base des dernières revendications**  
**déposées avant le commencement de la recherche**

N° d'enregistrement  
national

FR 9207247  
FA 471984

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 20, 14 Mai 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 184334x, page 318 ; * abrégé * & SZKLO CERAM. vol. 39, no. 2, 1988, POLAND pages 42 - 43 J. TOMASZEWSKI 'GLASS FIBER FROM TITANIUM BORATE GLASS AND COMPOSITES FROM IT' ---	1-4
X	GB-A-1 034 462 (G. VON WRANAU ET AL.) * page 2, ligne 47 - ligne 85 * ---	1-4
X	US-A-3 687 850 (L.V. GAGIN) * colonne 2, ligne 61 - ligne 72 * -----	1-4
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C03C
Date d'achèvement de la recherche 16 FEVRIER 1993		Examineur REEDIJK A.M.E.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  -----  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		